

Chimica Analitica e Ambiente

Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Laurea Magistrale in Chimica
6 CFU

prof. Andrea Tapparo

Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Scienze Chimiche
6° piano, tel. 049.8275178
andrea.tapparo@unipd.it

A.A. 2023/24

E-learning moodle: <https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=8615>

qualità dell'ambiente = qualità della vita

**Ambiente e Salute sono
strettamente relazionabili**

Criticità ambientali	Effetti
Inquinamento atmosf.	Malattie polmonari, cancerogenici, piogge acide
Inquinamento acque e suolo da idrocarburi	Tumori, effetti ambientali, biodiversità, alterazione biosfera
Buco dell'ozono, CFC	Effetti della radiazione UVB
Inq. da metalli, acque	Specifiche patologie
Cambiamento climatico	T, salute, eventi estremi
Inq. Luminoso, rumore, radiazioni ionizz.	



Clima, ambiente e salute

© Pubblicato 13/11/2019 - Modificato 24/01/2022

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) definisce la salute uno stato di completo benessere fisico, mentale e sociale. Anche il concetto di ambiente ha avuto la sua evoluzione e, oggi, indica la rete di relazioni tra le comunità viventi, incluso l'uomo, e l'ambiente fisico, rendendo inscindibile il binomio ambiente/salute.

L'ambiente, l'inquinamento, le variazioni del clima giocano un ruolo prioritario sul benessere e la salute delle popolazioni. L'OMS stima che nel mondo 1 caso di morte su 4 sia attribuibile a fattori ambientali che contribuiscono a un ampio spettro di malattie e infermità con effetti maggiori su bambini e anziani, fasce vulnerabili della popolazione. La strategia globale per la salute, l'ambiente e i cambiamenti climatici prevede un approccio convergente e multisettoriale al fine di assicurare ambienti sicuri e accessibili secondo principi di equità e di sostenibilità.

Elenco Argomenti



<https://www.iss.it/clima-ambiente-salute>

In attesa della nuova Direttiva UE riguardante la Qualità dell'Aria (2024?)

20 febbraio 2024: Le istituzioni UE hanno raggiunto l'accordo sulla nuova direttiva sulla qualità dell'aria. Tra le novità principali del testo proposto per contribuire a ridurre l'inquinamento atmosferico (responsabile di 300 000 morti l'anno in Europa) vi sono limiti più severi per gli inquinanti più nocivi, come il particolato sottile PM_{2.5}, PM₁₀ e il biossido di azoto (NO₂), il diritto al risarcimento per i cittadini, criteri di qualità dell'aria al 2030 più vicini alle linee guida dell'Organizzazione mondiale della sanità (OMS).

Ad esempio, per i due inquinanti con il maggiore impatto documentato sulla salute umana, vale a dire il particolato PM_{2.5} e NO₂, i valori limite annuali dovranno essere più che dimezzati:

Valore limite (media annuale) PM_{2.5} da 25 a 10 µg/m³

Valore limite (media annuale) NO₂ da 40 a 20 µg/m³

Ciò con l'obiettivo di ridurre di almeno il 55% il numero di morti premature causate dalle polveri sottili. Sono inoltre previsti più punti di campionamento della qualità dell'aria nelle città.

The screenshot shows a web browser displaying the European Commission's website. The page is titled "SOLUZIONI" and "L'AMBIENTE E IL CAMBIAMENTO CLIMATICO". It features a navigation menu with options like "Homepage", "Chi siamo", "Cambiamenti climatici", "Cosa fa l'UE", "Cittadini", "Notizie", and "Contratti e sovvenzioni". The main content area includes a sub-header "LO SAFER? E TU?" and a paragraph explaining that climate action helps protect the environment and ecosystems. A URL is provided at the bottom: https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_it.

Glasgow, 2021



<https://www.youtube.com/watch?v=6t2FQVjbN0c>

Obiettivi del Corso

A partire dalle principali norme comunitarie e nazionali in materia ambientale, il corso introduce gli studenti alle principali tecniche e metodiche di campionamento ed analisi impiegate nello studio dei processi e delle matrici ambientali, con particolare attenzione alle problematiche legate all'inquinamento atmosferico

- Introduzione alle problematiche e ai processi ambientali
- Fenomeni ed effetti locali e/o globali
- Elementi di legislazione EU e IT
- Tecniche e Metodologie di analisi di matrici ambientali
- *Regolamenti europei REACH e CLP per la gestione delle sostanze chimiche e loro miscele (non nel presente corso)*

Testi di riferimento:

C. Baird, M. Cann – Chimica ambientale, 3° ed – Zanichelli, 2013
 S.E. Manahan – Chimica dell'ambiente – Piccin, 2000
 R.A. Bailey et al. – Chemistry of the Environment – Academic Press, 2002

Materiale e Appunti di lezione:

i file pdf di tutte le lezioni sono reperibili presso la pagina Moodle del corso
 E-learning moodle: <https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=8615>

insegnamenti di Chimica Analitica Ambientale LM in Chimica, LM Chimica Industriale, LM STAMT

Chimica Analitica e Ambiente, prof. A. Tapparo
 LM in Chimica, II semestre

Chimica Analitica dei Processi Industriali, prof. M. Frasconi
 LM in Chimica Industriale, II semestre

Chimica Analitica degli Inquinanti, prof. A. Tapparo, prof.ssa S. Bogialli
 LM in Chimica, I semestre

Controllo e Qualità in Chimica Analitica, prof. D. Badocco e dott. L. Cappellin
 LM in Chimica, II semestre

Tecnologie Analitiche, prof.ssa S. Bogialli e prof. M. Frasconi
 LM in Chimica Industriale, II semestre

Brevetazione, Regolamenti e Sviluppo di Prodotto, dott. G. Stocco (Normachem srl), parte riguardante i Regolamenti UE REACH e CLP
 LM in Chimica, I semestre

Metodi Analitici e Ripristino Ambientale, prof. A. Tapparo e prof. M. Roverso
 LM STAMT, II semestre

Programma del Corso

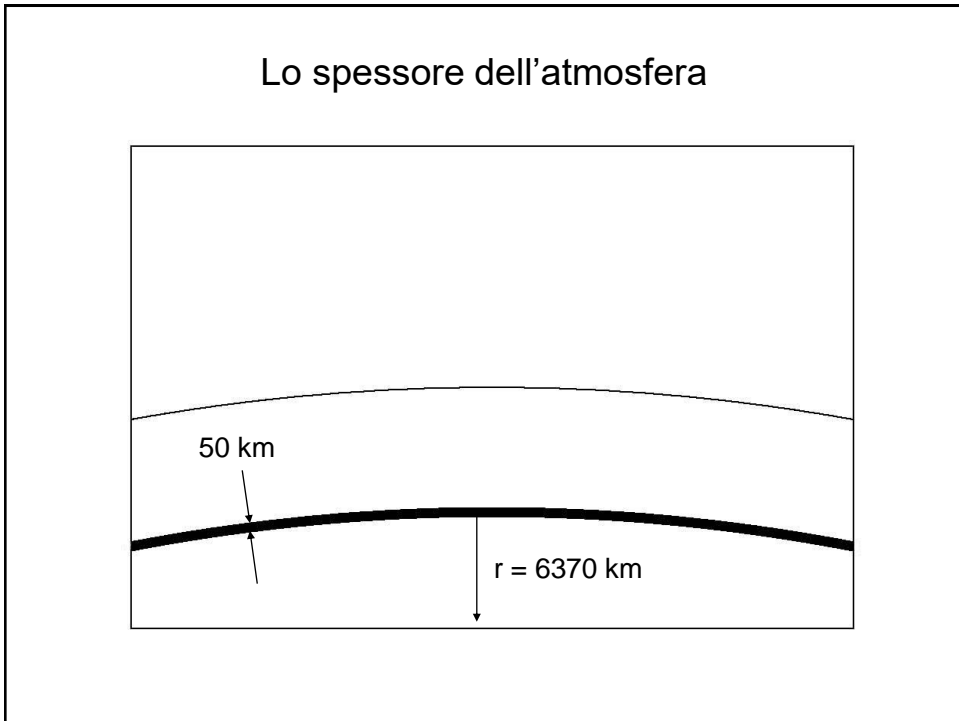
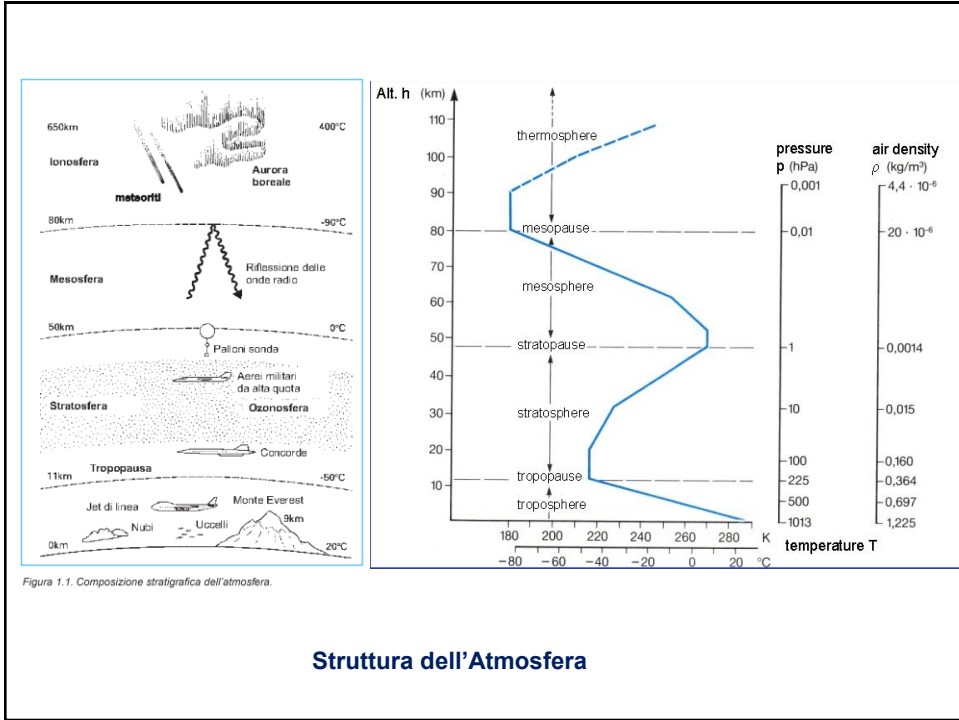
Il corso (48 ore di lezione, 6 C.F.U.) presenta alcuni fra gli aspetti più significativi della chimica dell'atmosfera e delle problematiche associate all'inquinamento atmosferico:

- l'atmosfera, struttura e proprietà;
- la chimica della stratosfera e la riduzione dello strato di ozono;
- la chimica della troposfera e l'inquinamento atmosferico;
- la rete di monitoraggio della qualità dell'aria
- gli analizzatori automatici per la misura dell'inquinamento atmosferico;
- l'origine, le proprietà e le tecniche di misura del particolato atmosferico;
- i cicli biogeochimici, con particolare riferimento al ciclo del carbonio;
- le conseguenze ambientali della produzione di energia, l'effetto dei gas-serra sul cambiamento climatico in atto;
- i protocolli internazionali (Kyoto, Montreal, Accordo di Parigi);
- i microinquinanti ambientali e inquinanti emergenti: composti organici clorurati, "metalli pesanti", antiparassitari, POPs (Conv. di Stoccolma). ⇒ **Chim. Analitica Inquinanti (prof.ssa S. Bogialli)**;
- l'inquinamento in ambiente industriale e la tutela della salute dei lavoratori (TLV);
- esempi di tecniche di monitoraggio ambientale.

In passato il corso prevedeva una parte (8 ore, 1 CFU) dedicata ai Regolamenti UE REACH e CLP: da quest'anno questa materia verrà trattata nel corso di Brevetazione, Regolamenti e Sviluppo di Prodotto

Prova d'esame: orale

STRUTTURA E PROPRIETA' DELL'ATMOSFERA



Massa dell'atmosfera

Massa secca: $5.1352 \cdot 10^{18}$ kg

Massa dell'acqua: $1.27 \cdot 10^{16}$ kg

La massa totale della Terra è $5.9763 \cdot 10^{24}$ kg

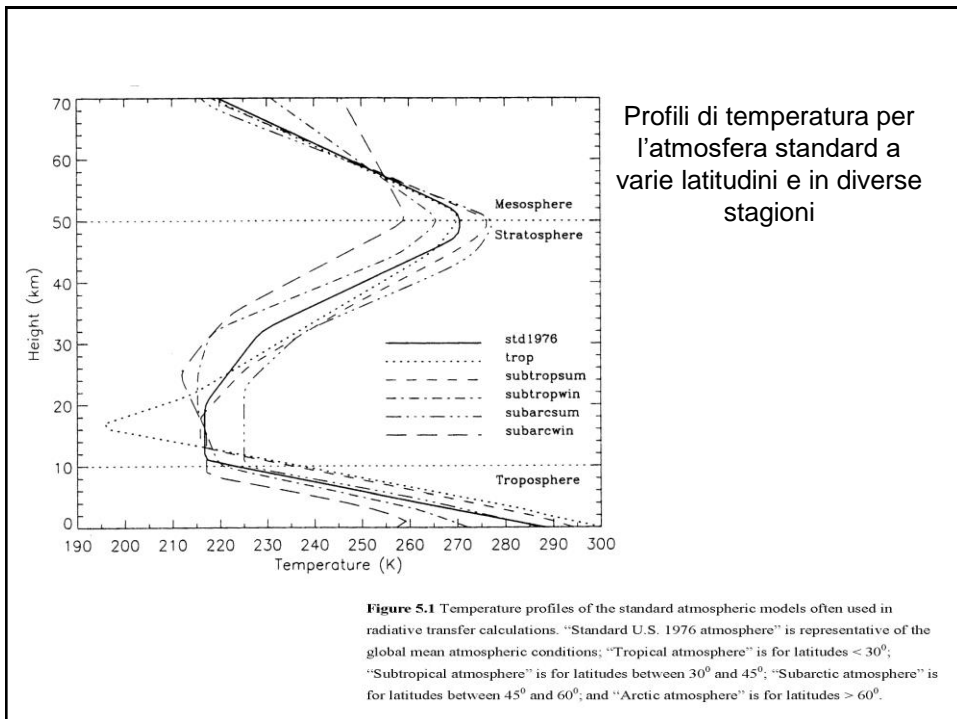
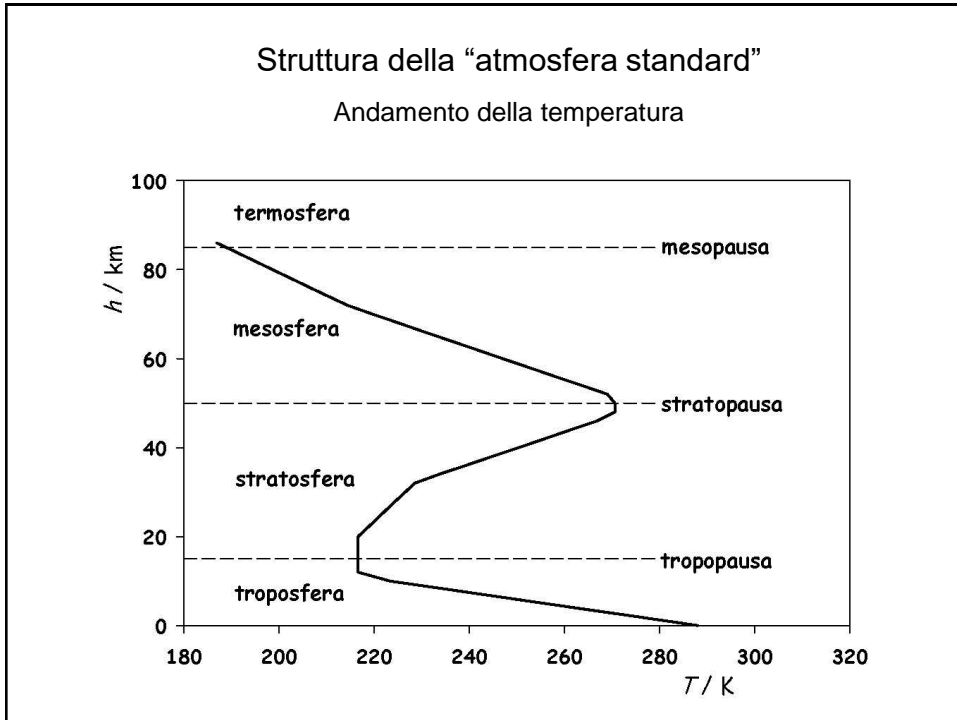
Di conseguenza la massa dell'atmosfera è
0.86 milionesimi della massa della Terra!

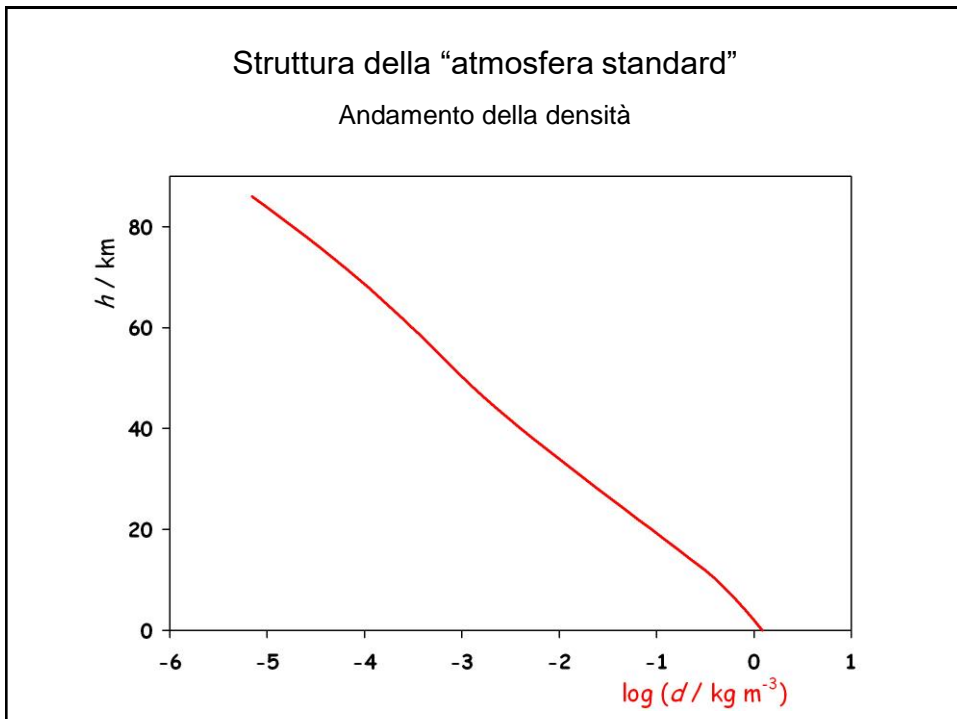
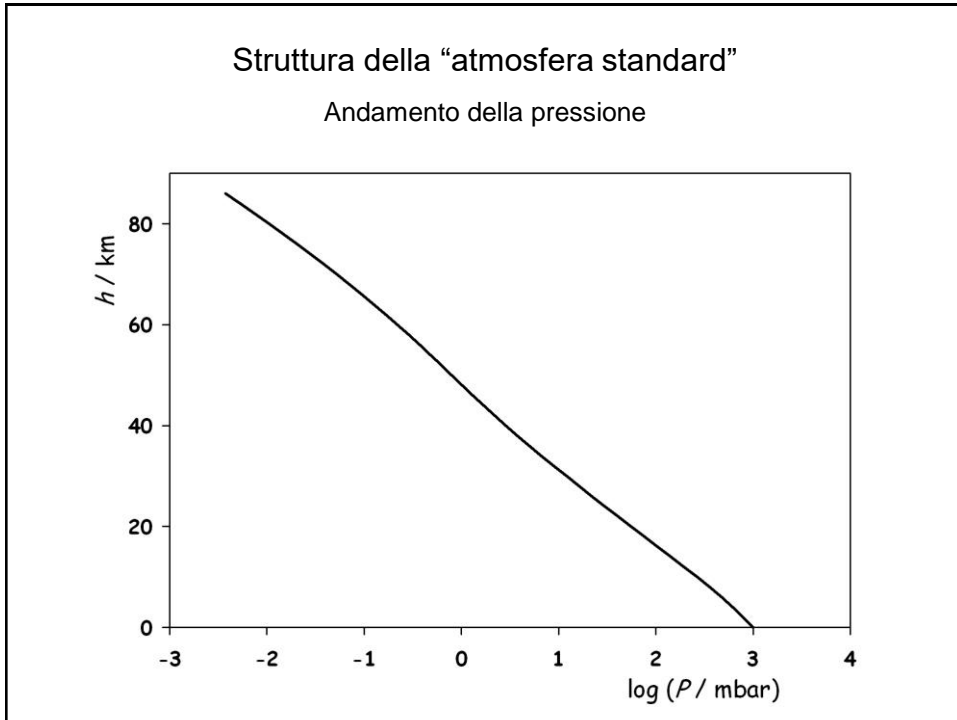
Struttura dell'atmosfera

La struttura dell'atmosfera, cioè la dipendenza della temperatura e della pressione dalla quota, dipende in primo luogo dalla latitudine ed inoltre dalla stagione, dall'attività solare, ecc.

Noi considereremo, a titolo di esempio significativo, la struttura della "atmosfera standard USA 1976", cioè la versione più recente di un modello messo a punto inizialmente nel 1953 da una commissione governativa americana. Questo modello, valido per una latitudine di 45° N, è in sostanziale accordo con il modello proposto dall'ICAO (International Civil Aviation Organization).

I valori di pressione e di temperatura si basano su dati sperimentali (misure da razzi e da satellite) e sull'applicazione della legge dei gas perfetti.





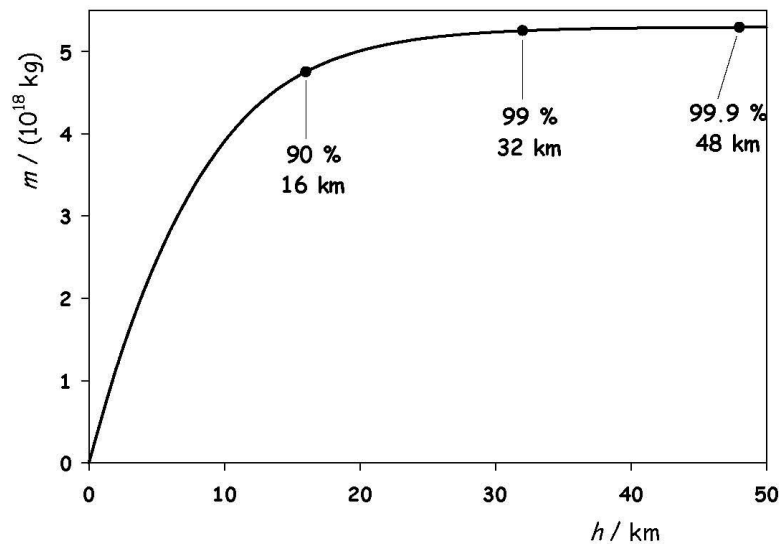
(per memoria)

Unità di misura della pressione

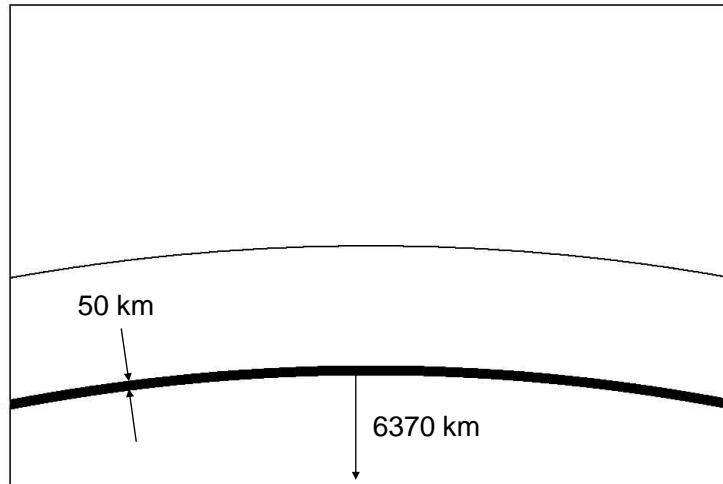
pascal	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$
atmosfera	$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa}$
bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
millibar	$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa}$
torr (mmHg)	$1 \text{ torr} = 133.3 \text{ Pa} = 1.333 \text{ mbar}$

Struttura della "atmosfera standard"

Distribuzione della massa



Lo spessore dell'atmosfera



Composizione dell'atmosfera secca

Componenti "principali"

N ₂	78.084 %
O ₂	20.948 %
Ar	0.934 %
	99.996 %

Altri componenti

CO ₂	≈ 420	ppm
Ne	18.18	ppm
He	5.24	ppm
CH ₄	≈ 1.9	ppm
Kr	1.14	ppm
H ₂	0.5	ppm
Xe	0.087	ppm

Qual è il valore errato?

Che composto non è stato considerato?

404.3 ppm

H₂O?

Il contenuto d'acqua è molto variabile; su base globale è dell'ordine di 0.02%; localmente può variare fra il 4% (ai tropici) e 0.1 ppm (nelle regioni polari).

(per memoria)

Unità di misura della concentrazione

Concentrazione assoluta (moli – molecole – massa / volume):

moli per litro
molecole per centimetro cubo
milligrammi per metro cubo

$$1 \text{ mol/L} = 6.022 \cdot 10^{20} \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3} = 6.022 \cdot 10^{20} \text{ (n}^\circ\text{) cm}^{-3}$$

La relazione fra moli per litro e milligrammi per metro cubo dipende ovviamente dalla massa molecolare MM della specie considerata:

$$1 \text{ mol/L} = (MM \cdot 10^6) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

(per memoria)

Unità di misura della concentrazione

Concentrazione relativa:

frazione molare,
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}$$

$$PV = nRT$$

$$PV_A = n_A RT$$

$$x_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C + \dots}$$

“Sottomultipli” frequentemente utilizzati:

parti per milione, ppm: $x \cdot 10^6$
parti per miliardo (“bilione”), ppb: $x \cdot 10^9$
parti per trilione, ppt: $x \cdot 10^{12}$

Nota: I chimici e i fisici dell’atmosfera indicano la frazione molare con il nome di “rapporto di mescolamento” (mixing ratio).

(per memoria)

Unità di misura della concentrazione, ppm – mol/L

Il rapporto fra misure di concentrazione assolute e relative dipende dalla pressione e dalla temperatura.

PV = nRT	
R	
8,314472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
0,08205784	l atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8,20574587 × 10 ⁻⁵	m ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹

A titolo di esempio consideriamo la conversione da parti per milione a moli per litro:

1 L d'aria a P atmosferica ($P = 1$ atm) e a $T = 25$ °C contiene circa 0.041 mol. Una conc. di 1 ppm (cioè di 10^{-6} mol/mol) corrisponde quindi a $4.1 \cdot 10^{-8}$ mol/L o anche a $2.4 \cdot 10^{13}$ molecole·cm⁻³.

Ad una pressione $P = 0.5$ atm, 1 ppm corrisponde a $2 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

(per memoria)

Unità di misura della concentrazione, ppm – µg/L – mg/m³

Ovviamente, in ogni caso specifico il calcolo va fatto con i valori di pressione e di temperatura appropriati

$$PV = nRT$$

$$V = n \cdot RT/P \quad \begin{array}{l} RT/P = 22.386 \text{ l mol}^{-1} \text{ a } T = 0 \text{ °C e } P = 1 \text{ atm} \\ RT/P = 24.449 \text{ l mol}^{-1} \text{ a } T = 25 \text{ °C e } P = 1 \text{ atm} \end{array}$$

Ad esempio

per una sostanza in fase vapore (gas) a $T = 25$ °C e $P = 1$ atm

$$Conc_{mg/m^3} = \frac{Conc_{ppm} \cdot MM}{24.45}$$

Omosfera - eterosfera

In assenza di moti convettivi la composizione dell'atmosfera dovrebbe dipendere dalla quota: i componenti più pesanti dovrebbero essere più abbondanti a bassa quota e i componenti più leggeri (ad esempio H_2) ad alta quota.

In realtà questo processo di separazione si verifica solo a quote estremamente elevate: fino ad una quota di circa 80 km (porzione definita appunto **ommosfera**) le proporzioni di tutti i componenti principali rimangono costanti. Ciò non si verifica oltre gli 80 km, nella porzione più esterna dell'atmosfera, pertanto chiamata **eterosfera**.

Attenzione: la concentrazione dei componenti minori, molti dei quali sono caratterizzati da una reattività più o meno elevata, è invece variabile sia con la posizione geografica che con la quota. Ciò perché tali concentrazioni dipendono dalla natura delle sorgenti emissive e dai meccanismi di trasporto e rimozione di tali specie dall'atmosfera.

Lo "strato limite"

Lo **strato limite planetario**, o **Planetary Boundary Layer (PBL)**, è definito come quella porzione di troposfera, a diretto contatto con il suolo e influenzata dalla presenza della superficie terrestre, che risponde alle variazioni che avvengono sulla superficie terrestre con un tempo di scala di circa un'ora.

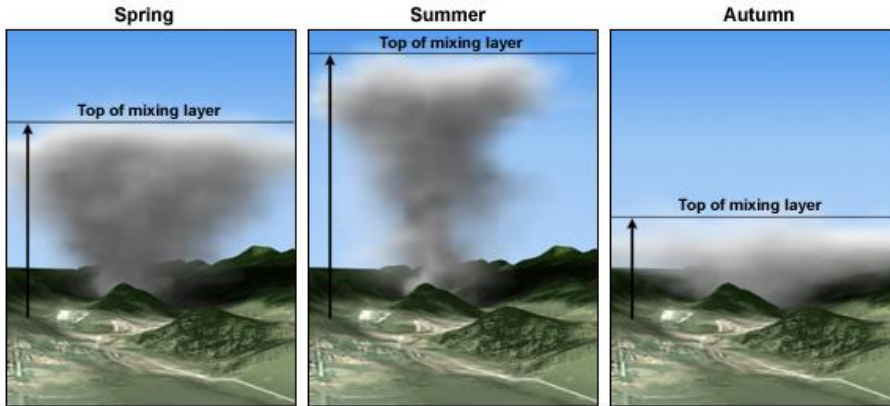
Il suo spessore è molto variabile, ma dell'ordine di 1 km.

È caratterizzato da un forte rimescolamento turbolento, che favorisce la deposizione di specie reattive, di origine sia naturale che antropica, e dei loro prodotti di ossidazione.

Solo uscendo dallo strato limite (scala temporale dell'ordine dei giorni) questi composti raggiungono la "troposfera libera" e possono essere trasportati su distanze elevate dai processi di circolazione atmosferica.

Lo strato limite planetario, Planetary Boundary Layer

Seasonal Variation in the Height of the Mixing Layer



e in Pianura Padana?

primavera



autunno



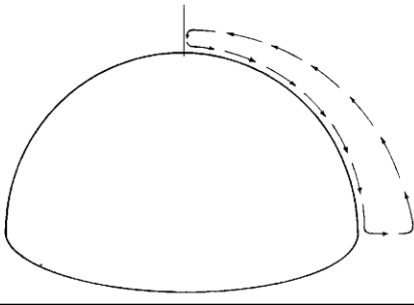
inverno



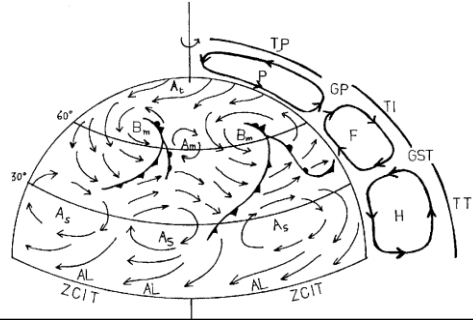
Schema generale della circolazione atmosferica

Le regioni equatoriali ricevono e accumulano il calore solare, mentre quelle polari ne disperdono più di quello che accumulano: ne risulta che le regioni equatoriali cedono calore a quelle polari.
 Nel 1735 il fisico-meteorologo George Hadley tenendo conto della rotazione terrestre riesce a spiegare la formazione dei venti Alisei, introducendo 2 grandi percorsi circolari:
 1 - all'equatore l'aria calda sale, raggiunge una certa altitudine e si dirige verso il polo; strada facendo però si raffredda, diventa più pesante e senza aver raggiunto il polo riprende la direzione dell'equatore;
 2 - al polo l'aria fredda pesante rimanendo al suolo si dirige verso l'equatore, ma a contatto con le superfici oceaniche si riscalda, divenendo più leggera e alzandosi si riporta verso il polo.
 A completamento dello schema lo studioso William Ferrel introduce un 3° anello detto "a circolazione inversa".
 La rotazione della Terra però non fa compiere un movimento diretto all'aria calda proveniente dall'equatore e la costringe a muoversi in direzione ovest-est, formando le "correnti di getto" (Jet Stream) fenomeno che si riscontra a quote elevate (alta troposfera).

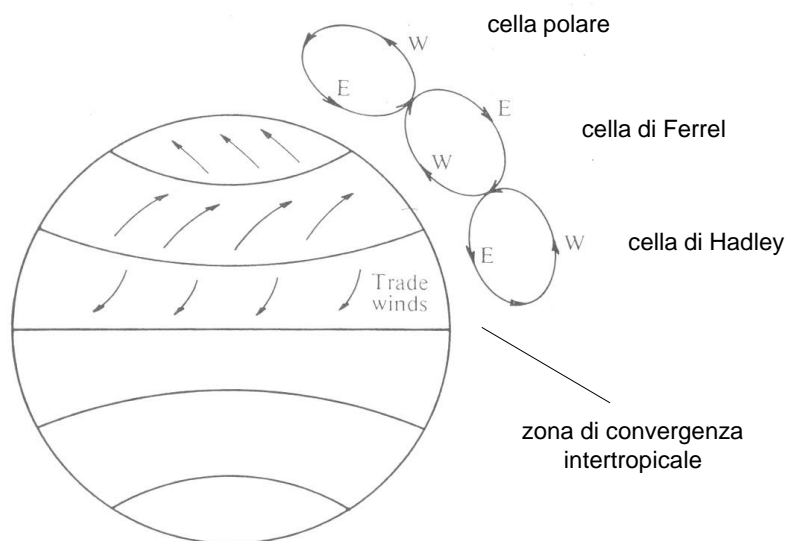
Atmosfera omogenea e in assenza di rotazione



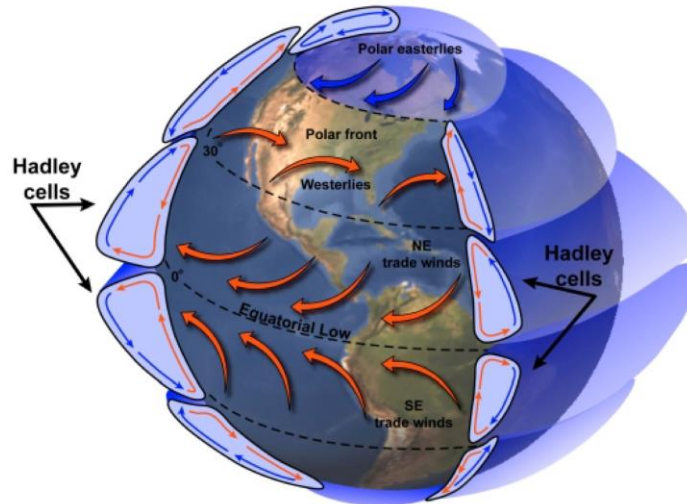
Situazione reale



Schema generale della circolazione atmosferica



Schema generale della circolazione atmosferica



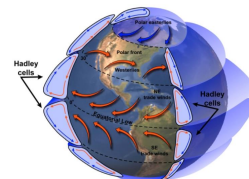
Tempi di mescolamento

Il tempo di mescolamento nella troposfera è dell'ordine di alcuni mesi per ciascuno dei due emisferi (mescolamento intraemisferico).

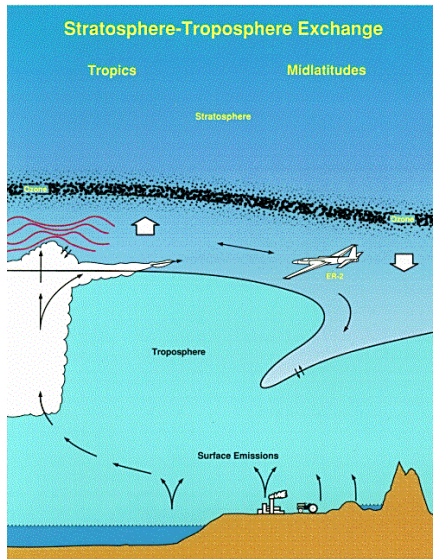
Il tempo di mescolamento per l'intera troposfera (mescolamento interemisferico) è dell'ordine di uno o due anni.

Gli scambi fra la troposfera e la stratosfera sono piuttosto limitati, e il tempo di mescolamento è dell'ordine di alcuni anni.

Motion of Air Masses



Scambi stratosfera-troposfera



Aria contenente composti provenienti sia da processi naturali che dalle attività antropiche viene iniettata nella stratosfera attraverso i cumuli nelle regioni tropicali; il ritorno dell'aria nella troposfera avviene a latitudini medie attraverso ripiegamenti degli strati più bassi della stratosfera.

La troposfera e la stratosfera sono ambienti molto diversi dal punto di vista chimico e fisico e di conseguenza sono caratterizzate da processi diversi.

Nel nostro corso prenderemo in esame in un primo momento i processi chimici caratteristici della stratosfera (che sono più semplici) ed in seguito quelli, più complessi, caratteristici della troposfera.